

537,182

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050730 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 226/00**,
220/28, 220/34, A01N 25/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013513

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Dezember 2003 (01.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 56 162.1 2. Dezember 2002 (02.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CHRISSTOFFELS**,
Lysander [DE/DE]; Chenover Strasse 2, 67117 Limburg-
erhof (DE). **MANTECA ZUAZO**, **Izaskun** [DE/DE];
Sternstrasse 197, 67063 Ludwigshafen (DE). **STIERL**,
Reinhard [DE/DE]; Jahnstrasse 8, 67251 Freinsheim
(DE). **BERGHAUS**, **Rainer** [DE/DE]; Rotkehlchenweg
25, 67346 Speyer (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER-KINZEBACH**; **WOLTER**,
Thomas, Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS BASED ON N-VINYLAMIDE AS ADJUVANTS AND AGENTS FOR USING IN THE AGROTECH-
NICAL FIELD

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE AUF N-VINYLAMID-BASIS ALS ADJUVANS UND MITTEL FÜR DEN AGROTECHNI-
SCHEN BEREICH

(57) Abstract: The invention relates to defined copolymers based on N-vinylamide, and to the use of the same as activity-improving adjuvants in the agrotechnical field and especially in the field of plant protection. The invention also relates to corresponding agrotechnical agents. The inventive copolymers consist of vinylamides and ethylenically unsaturated alkoxyated carboxylic acid esters.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Copolymere auf N-Vinylamid-Basis und deren Verwendung als wirkungsverbesserndes Adjuvans im agrotechnischen Bereich und insbesondere im Bereich des Pflanzenschutzes. Entsprechende agrotechnische Mittel werden ebenfalls beschrieben. Bei den Copolymeren handelt es sich um Copolymere aus Vinylamiden und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, die alkoxyliert sind.

WO 2004/050730 A1

Copolymere auf N-Vinylamid-Basis als Adjuvans und Mittel für den agrotechnischen Bereich.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Copolymere auf N-Vinylamid-Basis und deren Verwendung als wirkungsverbesserndes Adjuvans im agrotechnischen Bereich und insbesondere im Bereich des Pflanzenschutzes. Entsprechende agrotechnische Mittel werden ebenfalls beschrieben.

10

Neben der Optimierung der Wirkstoffeigenschaften kommt mit Blick auf eine industrielle Produktion und Anwendung von Wirkstoffen der Entwicklung eines effizienten Mittels besondere Bedeutung zu.

15 Durch eine sachgerechte Formulierung des oder der Wirkstoffe muß ein optimaler Ausgleich zwischen teils gegenläufigen Eigenschaften wie der biologischen Wirksamkeit, der Toxikologie, möglichen Einflüssen auf die Umwelt und den Kosten gefunden werden. Darüber hinaus bestimmt die Formulierung zu einem erheblichen Maß die

20

Von besonderer Bedeutung für die Wirksamkeit eines agrotechnischen Mittels ist die effektive Aufnahme des Wirkstoffs durch die Pflanze. Erfolgt diese Aufnahme über das Blatt, so stellt sich

25 diese als komplexer Transportvorgang dar, bei dem die Wirkstoffmasse, beispielsweise ein Herbizid, zunächst in die wachsartige Cuticula des Blatts eindringen und anschließend über die Cuticula in die unterliegenden Gewebe an den eigentlichen Wirkort diffundieren muss.

30

Allgemein bekannt und landwirtschaftliche Praxis ist es, zwecks verbesserter Wirksamkeit Formulierungen bestimmte Hilfsstoffe zuzusetzen. Vorteilhafterweise können dadurch die Wirkstoffmengen in der Formulierung bei gleichbleibender Aktivität verringert

35 werden, wodurch Kosten minimiert und gegebenenfalls bestehende gesetzliche Regelungen eingehalten werden können. Auch gelingt es in Einzelfällen, das Anwendungsspektrum eines Wirkstoffs zu vergrößern, indem Pflanzen, die ohne Zusatz nur in unzureichender Weise mit einem bestimmten Wirkstoff behandelt werden konnten,

40 durch Zusatz bestimmter Hilfsstoffe einer entsprechenden Behandlung zugänglich sind. Weiterhin kann die Leistungsfähigkeit unter ungünstigen Umweltbedingungen in Einzelfällen durch eine geeignete Formulierung erhöht werden. Mithin können auch Unverträglichkeiten verschiedener Wirkstoffe in einer Formulierung vermieden werden.

45

2

- Derartige Hilfsstoffe werden gelegentlich auch als Adjuvantien bezeichnet. Es handelt sich oftmals um oberflächenaktive oder salzartige Verbindungen. Je nach Wirkungsweise können z.B. Modifikatoren, Aktuatoren, Dünger und pH-Puffer unterschieden werden.
- 5 Modifikatoren beeinflussen Benetzung, Haftung und Spreitung einer Formulierung. Aktuatoren brechen die wachsartige Pflanzencuticula auf und verbessern die Penetration des Wirkstoffs in die Cuticula sowohl kurzfristig (im Minutenbereich) als auch langfristig (im Stundenbereich). Dünger wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat oder
- 10 Harnstoff verbessern die Absorption und Löslichkeit des Wirkstoffs, und sie können antagonistische Verhaltensweisen von Wirkstoffen verringern. pH-Puffer werden herkömmlicherweise zur optimalen Einstellung des pH-Werts der Formulierung verwendet.
- 15 Im Hinblick auf die Aufnahme des Wirkstoffs in das Blatt können oberflächenaktive Substanzen als Modifikatoren und Aktuatoren wirken. Allgemein wird angenommen, dass geeignete oberflächenaktive Substanzen die effektive Kontaktfläche von Flüssigkeiten auf Blättern durch eine Verminderung der Oberflächenspannung erhöhen
- 20 können. Darüber hinaus können bestimmte oberflächenaktive Substanzen die epicuticulären Wachse auflösen oder aufbrechen, was die Absorption des Wirkstoffs erleichtert. Ferner können einige oberflächenaktive Substanzen auch die Löslichkeit von Wirkstoffen in Formulierungen verbessern und damit eine Kristallbildung vermeiden oder diese zumindest hinauszögern. Schließlich können sie
- 25 in bestimmten Fällen auch die Absorption von Wirkstoffen beeinflussen, indem sie Feuchtigkeit zurückhalten.
- 30 Adjuvantien vom oberflächenaktiven Typ werden in vielfältiger Weise für agrotechnische Anwendungen genutzt. Man kann diese in anionische, kationische, nicht-ionische oder amphotere Stoffgruppen unterteilen.
- 35 Traditionell werden Öle auf Petroleum-Basis als aktivierende Adjuvantien verwendet. In jüngster Vergangenheit setzte man auch Samenextrakte, natürliche Öle und deren Derivate, beispielsweise aus Sojabohnen, Sonnenblumen und Kokosnuss, ein.
- 40 Bei synthetischen oberflächenaktiven Substanzen, die üblicherweise als Aktuatoren verwendet werden, handelt es sich unter anderem um Polyoxyethylen-Kondensate mit Alkoholen, Alkylphenolen oder Alkylaminen, welche HLB-Werte im Bereich von 8 bis 13 aufweisen.

3

Das Spektrum von Homo- oder Copolymeren auf N-Vinylamid-Basis ist vielfältig. Im agrotechnischen Bereich finden sie als Dispergierhilfsmittel (US-A-5,776,856; DE-A-19917562; EP-A-1099378; EP-A-1097638; WO 99/37285), als Bindemittel (DE-A-19843903; 5 DE-A-19843904) oder als Quellmittel (US-A-5,904,927) Anwendung oder sie dienen der Formulierung schwer löslicher Wirkstoffe (EP-A-0649649) oder der Ausbildung eines kohärenten, festen Niederschlags auf der Pflanze (EP-A-0981957). Letzteres ist für die Applikation von Kontaktinsektiziden von Bedeutung, da diese Anwen- 10 dung eine möglichst gute Bioverfügbarkeit des Insektizids auf dem Blatt erfordert.

Weitere Anwendungen außerhalb des agrotechnischen Bereichs betreffen beispielsweise den Einsatz in Kontaktlinsen oder als 15 Haftmittel in Wundverbänden, wobei hier auch spezielle Copolymere auf N-Vinyllactam-Basis verwendet werden, die als Comonomere alkoxylierte (Meth)acrylate enthalten können (vgl. EP-A-0350030 und US-A-5,407,717).

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Copolymere auf N-Vinylamid-Basis zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe löst die vorliegende Erfindung durch neuartige Copolymere auf N-Vinylamid-Basis und deren Verwendung als Adjuvans, 25 sowie die Bereitstellung agrotechnischer Mittel, die diese Copolymere enthalten.

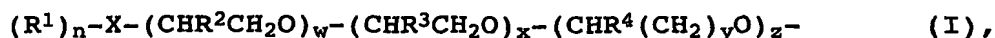
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Copolymere, enthaltend Monomereinheiten 30

(i) wenigstens eines N-Vinylamids,

(ii) wenigstens eines Esters einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, und gegebenenfalls 35

(iii) wenigstens eines weiteren copolymerisierbaren Comonomers,

die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Carbonsäureester Alkoxylatreste der allgemeinen Formel (I) 40



aufweisen, worin 45

4

R¹ für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise verzweigtes oder lineares, gesättigtes oder ungesättigtes C₃₋₄₀-Alkyl, steht;

5

R², R³, R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl stehen;

10

w, x, z unabhängig voneinander einem Wert von 0 bis 100 entsprechen, wobei die Summe aus w, x und z größer als 0 ist;

y einem Wert von 1 bis 20 entspricht;

15

X für N oder O steht,

wobei n = 1 und R¹ nicht Wasserstoff ist, wenn X = O ist; oder n = 2 ist, wenn X = N ist.

20

Der Begriff "Monomereinheit" meint im Rahmen der vorliegenden Offenbarung ein einpolymerisiertes Monomer, wobei das einpolymerisierte Monomer, d.h. die Monomereinheit, im Vergleich zum eigentlichen, in die Polymerisationsreaktion eingetragenen Monomer nicht nur durch die Polymerisationsreaktion strukturell verändert ist, sondern darüber hinaus auch weitere Modifikationen aufweisen kann. So können sich insbesondere die Monomereinheiten der Carbonsäureester von den in die Reaktion eingetragenen Monomeren durch Veresterung ableiten.

25

30

Zu den N-Vinylamiden gehören insbesondere nichtcyclische Vertreter, wie N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid, sowie N-Vinyllactame. Erfindungsgemäße N-Vinyllactame sind cyclische Amide, von denen diejenigen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen von besonderer Bedeutung sind. Diese N-Vinyllactame können am Ring auch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen. Insbesondere gehören zu den N-Vinyllactamen N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam bzw. die entsprechenden mit einer Methyl- oder Ethylgruppe substituierten N-Vinyllactame.

35

40

Gemäß einer Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Copolymere eine Art von Monomereinheit (i), d.h. Monomereinheiten eines N-Vinylamids. Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Copolymere zwei oder mehrere Arten von Monomereinheiten (i), z.B. Monomereinheiten mehrerer N-Vinylamide, wie N-Vinylpyrrolidon und eines weiteren unter N-Vinylcaprolactam, N-

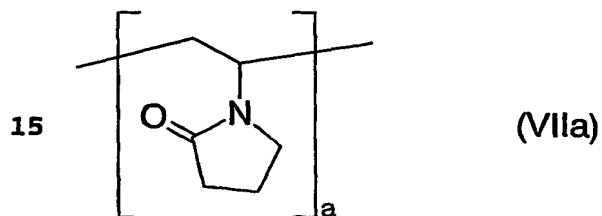
45

5

Vinylformamid und N-Vinylacetamid ausgewählten N-Vinylamids.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform setzen sich die im Copolymer vorhandenen Monomereinheiten (i) im Wesentlichen aus Monomereinheiten eines N-Vinylamids, vorzugsweise aus N-Vinylpyrrolidon, zusammen.

10 Demnach umfassen die Copolymere insbesondere Monomereinheiten (i) der Formel (VIIa)



20 wobei a für die mittlere Anzahl Monomereinheiten der Formel (VIIa) im Copolymer steht und vorzugsweise einer Zahl im Bereich von 40 bis 4500, vorteilhafterweise im Bereich von 65 bis 5000 und insbesondere im Bereich von 80 bis 3200 entspricht.

25 Als Monomereinheiten (ii) eignen sich Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäure.

30 Ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester mit 4 bis 8 und insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatomen im Carbonsäureteil sind in diesem Zusammenhang bevorzugt.

Insbesondere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester zu nennen. Von diesen Carbonsäureestern sind Methacrylsäureester besonders bevorzugt.

40 Als Alkoholteil weisen die Carbonsäureester Alkoxyate linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohole bzw. Amine auf. Alkoholalkoxyate sind bevorzugt (X = O).

45 Besondere Ausführungsformen von Alkoxyaten der Formel (I) ergeben sich, falls z einem Wert von 1 bis 100 entspricht und w und x Null sind (Alkoxyate wie Ethoxyate ($R^4 = H$; $y = 1$) oder Propoxyate ($R^4 = CH_3$; $y = 1$)); falls w Null ist und x und z unabhängig voneinander einem Wert von 1 bis 100 entsprechen (EO/PO-Blockco-

6

polymere mit beispielsweise einer EO/PO-Blockanordnung ($y=1$; $R^3=CH_3$; $R^4=H$) oder einer PO/EO-Blockanordnung ($y=1$; $R^3=H$; $R^4=CH_3$)); falls w , x und z unabhängig voneinander einem Wert von 1 bis 100 entsprechen (EO/PO/EO-Blockcopolymere mit beispielsweise einer
5 EO/PO/EO-Blockanordnung ($y=1$; $R^2=H$; $R^3=CH_3$; $R^4=H$) oder einer PO/EO/PO-Blockanordnung ($y=1$; $R^2=CH_3$; $R^3=H$; $R^4=CH_3$)).

Als erfindungsgemäß geeignet haben sich insbesondere Alkoholreste
10 der Formel (I) erwiesen, worin R^1 für einen Alkylrest mit vorzugsweise 3 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, wobei die längerkettigen und insbesondere diejenigen mit 5 bis 15, vorzugsweise 8 bis 12 und insbesondere 10 bis 12 Kohlenstoffatomen von Vorteil sind.

15 Ganz besonders geeignet sind Alkoxylatreste und vor allem Ethoxylatreste der Formel (Ia)



20
worin

R^1 obige Bedeutung besitzt und vorzugsweise für verzweigtes
25 oder lineares, gesättigtes oder ungesättigtes C_{5-15} -Alkyl steht; und

z einem Wert von 1 bis 100 entspricht und vorzugsweise zwischen 1 und 30 liegt.

30 Somit steht R^1 insbesondere für folgende Alkylreste: Hexan-1-yl (Capronyl), Heptan-1-yl (Önanthyl), Octan-1-yl (Capryl), Nonan-1-yl (Pelargonyl), Decan-1-yl (Caprinyl), Undecan-1-yl, Dodecan-1-yl (Lauryl), Tridecan-1-yl, Tetradecan-1-yl (Myristyl) oder
35 Pentadecan-1-yl. Zusätzlich zu den vorstehend genannten linearen Alkylresten sind auch verzweigte Alkylreste, wie Isodecanyl, Isolauryl und Isotridecanyol zu nennen, wobei es sich bei diesen verzweigten Alkylresten in der Regel um ein Gemisch verschiedener Reste mit entsprechender Kohlenstoffzahl handelt.

40 Die Alkoxylierung ergibt sich aus der Umsetzung mit geeigneten Alkylenoxiden, die in der Regel 2 bis 15 und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Zu nennen sind hier insbesondere Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO), Pentylen-
45 oxid (PeO) und Hexylenoxid (HO).

7

Ein Typ geeigneter Alkoxylatreste der Formel (I) bzw. (Ia) basiert auf einer Alkylenoxid-Art.

Ein weiterer Typ geeigneter Alkoxylatreste der Formel (I) basiert auf wenigstens zwei verschiedenen Alkylenoxid-Arten. Dabei ist es bevorzugt, mehrere Alkylenoxid-Einheiten einer Art als Block anzuordnen, so dass sich wenigstens zwei unterschiedliche Alkylenoxid-Blöcke ergeben, die jeweils aus mehreren Einheiten gleicher Alkylenoxide gebildet werden. Sofern derartige Blockalkoxylate verwendet werden, ist es bevorzugt, dass sich der Alkylenoxid-Teil aus 3 und insbesondere aus 2 Blöcken zusammensetzt.

Einem Aspekt zufolge ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkoxylatreste ethoxyliert sind bzw. wenigstens einen Ethylenoxid-Block aufweisen. Einem weiteren Aspekt zufolge werden Ethylenoxid-Blöcke insbesondere mit Propylenoxid- oder Pentylenoxid-Blöcken kombiniert.

In Abhängigkeit von den für die Umsetzung gewählten Einsatzmengen an Alkylenoxid(en) sowie den Reaktionsbedingungen ergibt sich der jeweilige Alkoxylierungsgrad. Hierbei handelt es sich in der Regel um einen statistischen Mittelwert, da die Anzahl von Alkylenoxid-Einheiten der aus der Umsetzung resultierenden Alkoholalkoxylatreste variiert.

Der Alkoxylierungsgrad, d.h. die mittlere Kettenlänge der Polyetherketten erfindungsgemäß geeigneter Alkoxylatreste kann durch das Molmengenverhältnis von Alkohol bzw. Amin zu Alkylenoxid bestimmt werden. Bevorzugt sind Alkoxylate mit etwa 1 bis 50, bevorzugt etwa 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Alkylenoxideinheiten (Summe aus w, x, z), insbesondere Ethylenoxideinheiten.

Die Synthese der für den Alkoholteil der Formel (I) verwendbaren Alkohole bzw. Alkoholgemische bzw. der für den Aminteil der Formel (I) verwendbaren Amine bzw. Amingemische erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren und in dafür üblichen Apparaturen.

Die Alkoxylierung der Alkohole bzw. Alkoholgemische kann durch starke Basen, wie Alkalihydroxide und Erdalkalihydroxide, Brönstedtsäuren oder Lewissäuren, wie AlCl_3 , BF_3 etc. katalysiert werden. Für eng verteilte Alkoholoxylate können Katalysatoren wie Hydrotalcit oder Dimethylcarbonat (DMC) verwendet werden.

45

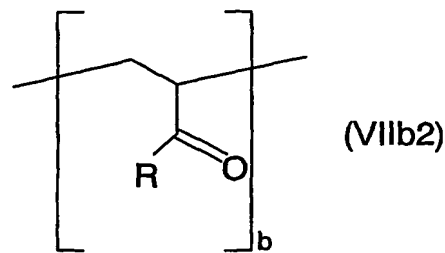
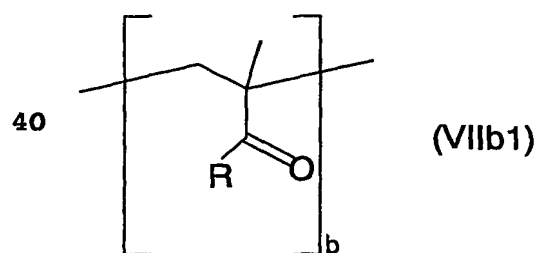
8

Die Alkoxylierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt etwa 100 bis 220 °C. Der Druck liegt vorzugsweise zwischen Umgebungsdruck und 600 bar. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid eine Inertgasbeimischung, 5 z. B. von etwa 5 bis 60 %, enthalten.

Die Alkohole selbst sind in der Regel im Handel erhältlich und können auch in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die sogenannten Guerbet-Alko-
 10 hole, die beispielsweise durch Dimerisierung entsprechender primärer Alkohole bei erhöhter Temperatur in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel erhältlich sind; die häufig als "C₁₃-Oxoalkohole" bezeichneten Alkoholgemische, deren Hauptkomponente aus wenigstens einem verzweigten C₁₃-Alkohol (Isotridecanol) gebildet
 15 wird und die im Allgemeinen durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerbuten erhältlich sind; sowie die häufig als "C₁₀-Oxoalkohole" bezeichneten Alkoholgemische, deren Hauptkomponente aus wenigstens einem verzweigten C₁₀-Alkohol (Isodecanol) gebildet wird und die im Allgemeinen durch Hydrierung von hydroformyliertem Trimerpropen erhältlich sind.
 20

Erfindungsgemäße Copolymere können mehrere Arten von Monomereinheiten (ii), z.B. Carbonsäureester mit unterschiedlichen Carbonsäuren und/oder unterschiedlichen Alkoxylatteilen aufweisen. Gemäß einer besonderen Ausführungsform leiten sich die im Copolymer vorhandenen Monomereinheiten (ii) von einer und insbesondere einer der oben als bevorzugt beschriebenen Carbonsäuren ab. Als besonders geeignet haben sich demnach Copolymere erwiesen, deren Monomereinheiten (ii) sich im wesentlichen aus Monomereinheiten
 25 der Acrylsäure- und insbesondere Methacrylsäureestern zusammensetzen.
 30

Demnach umfassen die Copolymere insbesondere Monomereinheiten (ii) der Formeln (VIIb1) und/oder der Formel (VIIb2)
 35



45 worin

9

R für einen der oben beschriebenen Alkoxylatreste steht;
und

b gleich oder verschieden sein kann und für die mittlere
5 Anzahl Monomereinheiten der Formel (VIIb1) bzw. (VIIb2)
im Polymer steht und vorzugsweise einer Zahl im Bereich
von 1 bis 100, vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50
und insbesondere im Bereich von 11 bis 25 entspricht.

10 Vorzugsweise steht in Formel (VIIb1) bzw. (VIIb2) R für einen Al-
koxylatrest der Formel (I) und insbesondere der Formel (Ia).

Als Monomereinheiten (iii) eignen sich prinzipiell beliebige co-
polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Comonomere mit wenig-
15 stens einer Doppelbindung, insbesondere monoethylenisch ungesät-
tigte Comonomere.

Insbesondere zu nennen sind beispielsweise Salze, Ester und Amide
20 von Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die Salze können von jedem
beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten
Ammonium-Gegenionen, z.B. obigen unter M genannten Kationen, ab-
geleitet sein.

25 Die Ester können - soweit nicht schon als Monomereinheit (ii)
eingesetzt - abgeleitet sein von linearen C₁-C₄₀-, verzweigten
C₃-C₄₀- oder carbocyclischen C₃-C₄₀-Alkoholen, von mehrfachfunktio-
nellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylengly-
30 col, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalko-
holen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyetha-
nol.

35 Die Amide können unsubstituiert, N-alkylsubstituiert oder
N-alkylaminomonosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder
N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder
Alkylaminogruppen von linearen C₁-C₄₀-, verzweigten C₃-C₄₀- oder
carbocyclischen C₃-C₄₀-Einheiten abgeleitet sind. Außerdem können
40 die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Ebenfalls als Monomereinheiten (iii) verwendbare Comonomere sind
Salze, Ester und Amide substituierter Acrylsäuren, wobei die Sub-
45 stituenten an den Kohlenstoffatomen in der Position 2 oder 3 der
Acrylsäure stehen und unabhängig voneinander ausgewählt sind un-
ter C₁-C₄-Alkyl, -CN und COOH. Besonders bevorzugt sind hier

10

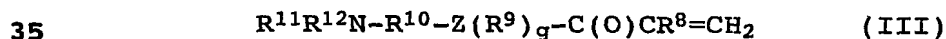
Salze, Ester und Amide von Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure zu nennen.

- 5 Insbesondere bevorzugt als Komponente (iii) sind Comonomere der allgemeinen Formel (II):



10 worin

- Y ausgewählt ist unter -OM, -OR⁷, -NH₂, -NHR⁷, -N(R⁷)₂, wobei die Reste R⁷ identisch oder verschieden sein können und ausgewählt sind unter Wasserstoff, linearem oder verzweigtem C₁-C₄₀-Alkyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl und Ethoxypropyl, wobei OR⁷ nicht OH sein sollte;
- 15
- 20 M ein Kation ist, das ausgewählt ist unter Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallkationen, insbesondere Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ und Zn⁺⁺, NH₄⁺, sowie quaternären Ammoniumkationen, insbesondere Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium; und
- 25
- R⁵, R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, linearem oder verzweigtem C₁-C₈-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.
- 30
- Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate sowie N,N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III)



worin

- R⁸ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht;
- 40
- R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht;
- R¹⁰ für C₁-C₂₄-Alkylen steht, das durch Alkyl substituiert sein kann;
- 45
- R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für C₁-C₄₀-Alkyl stehen;

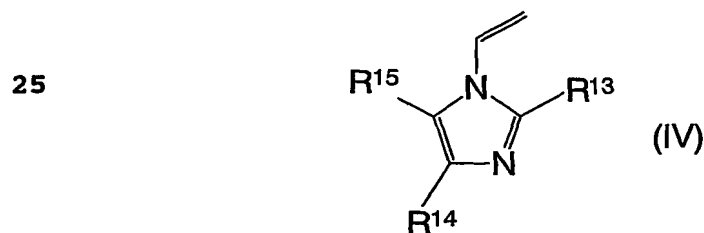
11

z für Stickstoff steht und g = 1 ist oder für Sauerstoff steht und g = 0 ist.

Bevorzugte Comonomere der Formel (III) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass der Ausdruck "(meth)acrylat" sowohl für "acrylat" als auch für "methacrylat" steht.

Weiterhin geeignet sind auch Allylester von linearen C₁-C₄₀-, verzweigten C₃-C₄₀- oder carbocyclischen C₃-C₄₀-Carbonsäuren, Vinylhalogenide oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und Allylchlorid, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

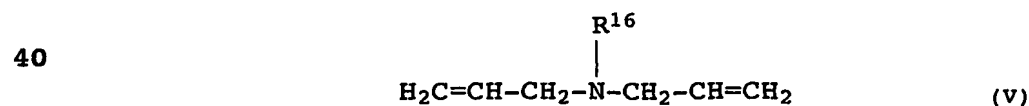
Auch eignen sich N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (IV)



30
worin

R¹³ - R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

Ebenfalls eignen sich Diallylamine der allgemeinen Formel (V)



worin

45 R¹⁶ für C₁-C₂₄-Alkyl steht.

12

Ebenfalls als Monomereinheiten (iii) verwendbare Comonomere sind Olefine, d.h. im Prinzip beliebige ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Doppelbindung. Olefine mit einer terminalen Doppelbindung sind von Vorteil. Bevorzugt sind monoethylenisch ungesättigte Olefine. Besonders bevorzugt sind monoethylenisch ungesättigte Olefine mit einer terminalen Doppelbindung.

Bevorzugte Olefine weisen 4 bis 40, insbesondere 4 - und vorzugsweise 8 - bis 24 Kohlenstoffatome auf. Gemäß einer besonderen Ausführungsform weisen die Olefine 8 - oder 18 oder 20 - bis 24 Kohlenstoffatome auf.

Zu den geeigneten Olefinen gehören beispielsweise Buten-1, Buten-2, Butadien, 2-Methylpropen-1 (Isobuten), Penten-1, Isopren, 2-Methylbuten-1, 3-Methylbuten-1, Hexen-1, Cyclohexadien, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, 4-Methylpenten-1, 2-Ethylbuten-1, 4,4-Dimethylbuten-1, 2,4-Dimethylbuten-1, 2,3-Dimethylpenten-1, 3,3-Dimethylpenten-1, 2,4-Dimethylpenten-1, 3,4-Dimethylpenten-1, 4,4-Dimethylpenten-1, Octen-1, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, Diisobuten, insbesondere solches, das technisch als Isomerengemisch aus im wesentlichen 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2, z.B. in einem Verhältnis von ca. 80 Gew.-% zu ca. 20 Gew. %, vorliegt, 4,4-Dimethylhexen-1, 2-Ethylhexen-1, Oligo- und Polyisobutene mit einem Molekulargewicht von kleiner als 2000, Oligopropene mit einem Molekulargewicht von kleiner als 1000, Decen-1, Dodecen-1, Tetradece-1, Hexadecen-1, Heptadecen-1, Octadecen-1, C₁₈-Olefin-1, C₂₀-Olefin-1, C₂₂-Olefin-1, C₂₄-Olefin-1, C₂₀- bis C₂₄-Olefin-1, C₂₄- bis C₂₈-Olefin-1, C₃₀-Olefin-1, C₃₅-Olefin-1, Styrol, alkylsubstituierte Styrole, wie alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, cyclische Olefine, wie Cycloocten, sowie Gemische dieser Monomere.

Auch Ethylen, Propylen und Vinylidenchlorid eignen sich prinzipiell als Comonomere für die Monomereinheiten (iii).

Weitere geeignete Monomereinheiten (iii) sind Vinylether, deren Alkoholteil 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist. Zu nennen sind hier insbesondere C₁-C₃₀-Alkylvinylether, wobei die Alkylreste linear, verzweigt oder cyclisch, unsubstituiert oder substituiert sein können. Geeignete Alkylvinylether sind beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, iso-Propylvinylether, Butylvinylether, Dodecylvinylether.

13

Insbesondere zu nennende Comonomere für die Monomereinheiten (iii) sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methyl-
5 ethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropyl-
10 methacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

20 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;
35

Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Methylvinylketon, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen
40 daraus.

Von diesen sind besonders bevorzugt Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stea-

14

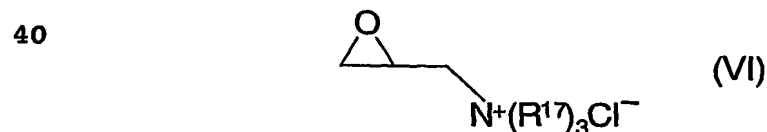
rylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid.

Comonomere bzw. entsprechende Monomereinheiten mit einem basischen Stickstoffatom können dabei auch auf folgende Weise quaternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternisierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (VI)



45
worin

15

R¹⁷ für C₁-C₄₀-Alkyl steht,

verwendet werden.

5

Beispiele für derartige Umsetzungsprodukte sind (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

10

Die basischen Comonomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

15

Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können für die Monomereinheiten (iii) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit einer oder mehreren, radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolin-Makromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind. Auf diese Druckschrift und die darin offenbarten Makromonomere wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

25

Des weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558 423 beschrieben sind, sowie vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

30

Gemäß einer besonderen Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Copolymere im wesentlichen keine Monomereinheiten (iii). Diese Copolymere setzen sich demnach im wesentlichen aus Monomereinheiten (i) und (ii) zusammen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomereinheiten (i) 10 mol-% bis 99 mol-%, vorteilhafterweise 40 mol-% bis 95 mol-% und insbesondere 60 mol-% bis 90 mol-% und der Anteil an Monomereinheiten (ii) 90 mol-% bis 1 mol-%, vorteilhafterweise 60 mol-% bis 5 mol-% und insbesondere 40 mol-% bis 10 mol-%.

35

40

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Copolymere Monomereinheiten (iii). Diese Copolymere setzen sich demnach im wesentlichen aus Monomereinheiten (i), (ii) und (iii) zusammen. Im Rahmen dieser Ausführungsform beträgt der Anteil an Monomereinheiten (i) 60 mol-% bis 99 mol-%, vor-

45

16

teilhafterweise 70 mol-% bis 95 mol-% und insbesondere 85 mol-% bis 95 mol-%, der Anteil an Monomereinheiten (ii) 30 mol-% bis 1 mol-%, vorteilhafterweise 20 mol-% bis 3 mol-% und insbesondere 15 mol-% bis 5 mol-% und der Anteil an Monomereinheiten (iii) bis zu 10 mol-%, vorteilhafterweise bis zu 5 mol-% und insbesondere bis zu 1 mol-%.

Es ist hierbei der Tatsache Rechnung zu tragen, dass bei relativ geringen Molekulargewichten durch eine Häufung bestimmter Endmonomereinheiten eine Abweichung von den angegebenen Werten auftreten kann.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere weisen in der Regel einen relativ geringen Kontaktwinkel auf. Besonders bevorzugt sind Copolymere, deren Kontaktwinkel weniger als 90° und vorzugsweise weniger als 75° beträgt, wenn dieser anhand einer 2 Gew.-% Copolymer enthaltenden, wässrigen Lösung auf einer Paraffinoberfläche in an sich bekannter Art und Weise bestimmt wird.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Copolymere hängen insbesondere von Art und Verteilung der Monomereinheiten ab. Die nach der Pendant Drop Methode bestimmbare Oberflächenspannung erfindungsgemäß zu verwendender Copolymere liegt vorzugsweise in einem Bereich von 20 bis 72 mN/m, insbesondere 30 bis 65 mN/m, für eine 0,1 bis 2,0 Gew.-% Copolymer enthaltende Lösung. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende Copolymere qualifizieren daher als amphiphile Substanzen.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolymerisate liegt zwischen 5.000 und 800.000, bevorzugt zwischen 7.500 und 600.000, besonders bevorzugt zwischen 10.000 und 400.000.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind vorzugsweise nicht quervernetzt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können durch Copolymerisation geeigneter, den Monomereinheiten (i) und (ii) entsprechender Monomere (Monomere der Gruppen (i) bzw. (ii)) sowie gegebenenfalls weiterer, den Monomereinheiten (iii) entsprechender Comonomere (Comonomere der Gruppe (iii)) hergestellt werden. Dazu können die Monomere bzw. Comonomere mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden wer-

den soll, polymerisiert werden (vgl. z.B. EP 9 169 A1, EP 9 170 A1 und EP 276 464, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird).

5 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat. Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf eingesetzte Monomermengen liegen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 Gew.-%.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel in einem Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 130°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, in letzterem Fall vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen.

Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne dass die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass die Monomere der Gruppe (i), die Monomere der Gruppe (ii) und gegebenenfalls weitere Comonomere der Gruppe (iii) miteinander vermisch und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Gemische auspolymerisiert werden. Die Polymerisation kann auch halb-

18

kontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 %, des zu polymerisierenden Gemisches aus Monomeren bzw. Comonomeren der Gruppen (i) und (ii) und gegebenenfalls (iii) sowie Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisations-
5 temperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest des zu polymerisierenden Gemischs nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können auch dadurch erhalten werden, dass man die Monomere der Gruppe (i) in einem Reaktor
10 vorlegt, auf Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (ii) und gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere weitere Comonomere der Gruppe (iii) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert. Die Polymerisation kann dabei
15 unter Zuhilfenahme von Schutzkolloiden durchgeführt werden, wie beispielsweise in DT 2840201 beschrieben.

Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Polymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel
20 sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Bei Verwendung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern aus Gruppe (ii) verwendet man bevorzugt Lösungsmittel, die sich gegenüber den verwendeten Carbonsäureestern inert verhalten.

30

Die Polymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt das Polymerisationsgemisch zunächst als Lösung vor, das in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Gruppen (i) und (ii) sowie weiterer Comonomere der Gruppe (iii) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist. Um wasserunlösliche Produkte, die während der Polymerisation entstehen können, in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit
35 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Polymerisation in Wasser so verfahren, dass man die wasserunlöslichen Polymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z.B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt.
45

19

Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954), hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%. Bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Polymerisate. Sofern man Lösungen des Polymerisates in einem organischen Lösungsmittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser, verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Polymerisates in der Regel 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösungsmittels oder des Lösungsmittelgemisches.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Copolymere sind insbesondere erhältlich durch Copolymerisation

- (1) wenigstens eines Vinylamids,
 - (2) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivats, insbesondere eines Carbonsäureesters, und gegebenenfalls
 - (3) wenigstens eines weiteren copolymerisierbaren Comonomers,
- sowie erforderlichenfalls partieller oder vollständiger Solvolyse und/oder Derivatisierung, insbesondere Veresterung oder Umesterung, der Carbonsäuren und/oder Carbonsäurederivate.

Insbesondere kann das aus der Copolymerisation resultierende Copolymer CP' erforderlichenfalls einer oder mehreren der folgenden weiteren Verfahrensmaßnahmen unterworfen werden:

- (4) einer zumindest partiellen Solvolyse derivatisierter Carbonsäuregruppen;
- (5) einer Veresterung von Carbonsäuregruppen;
- (6) einer zumindest partiellen Neutralisation von Carbonsäuregruppen.

Die zwecks Copolymerisation zu wählenden relativen Mengen an Monomeren und Comonomeren sind obigen Ausführungen zu den Verhält-

20

nissen von Monomereinheiten (i) und (ii) sowie gegebenenfalls (iii) zu entnehmen.

5 Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Polymerisation von Monomeren und Comonomeren, die direkt zum gewünschten Copolymer CP führen.

10 Allerdings richtet sich die Art der einzusetzenden Monomere bzw. Comonomere nicht nur nach den zu bildenden Monomereinheiten. Vielmehr ist es in vielen Fällen zweckmäßig, Monomere bzw. Comonomere zu polymerisieren, die im Anschluß an die Polymerisationsreaktion in die gewünschten Monomereinheiten überführt werden. Diese Vorgehensweise kann reaktions- und verfahrenstechnisch bedingt sein.

15 Insbesondere die für die Monomereinheiten (ii) verwendbaren Monomere können sich von den am Aufbau des Copolymers CP beteiligten Monomereinheiten unterscheiden. So können zunächst Carbonsäuren oder bestimmte Carbonsäurederivate polymerisiert werden. Die daraus gebildeten Monomereinheiten (ii') des Copolymers CP' werden
20 anschließend in der Regel einer oder mehreren der oben beschriebenen Verfahrensmaßnahmen (4), (5) und/oder (6) unterworfen, so dass schliesslich das Copolymer CP oder ein Salz davon resultiert. In diesem Sinne können auch Carbonsäureester mit kurzket-
25 tigen, leicht hydrolysierbaren Estergruppen, wie Alkylester mit vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, polymerisiert werden, deren Alkoholteil anschließend abgespalten und durch einen weiteren Alkohol ersetzt wird.

30 Demnach kann das durch Copolymerisation erhältliche Copolymer CP' Carboxylgruppen und/oder derivatisierte Carboxylgruppen, z.B. Estergruppen enthalten, die gewünschtenfalls anschließend - in der Regel unter Bildung der Carbonsäureester - in einer polymeranalogen Reaktion umgesetzt werden. Bevorzugte polymeranaloge Re-
35 aktionen sind (4) Solvolysen wie Hydrolysen und Alkoholysen von Carbonsäurederivaten sowie (5) Veresterungen von Carboxylgruppen.

Gemäß einer Ausführungsform sind erfindungsgemäß zu verwendende Copolymere CP dadurch erhältlich, daß man (ii) wenigstens eine
40 ethylenisch ungesättigte Carbonsäure wählt und mit den übrigen Monomeren bzw. Comonomeren copolymerisiert, und wenigstens ein Teil der Carboxylgruppen des resultierenden Copolymerisationsproduktes CP' unter Esterbildung mit geeigneten Alkoholen umgesetzt.

45 Die polymeranaloge Umsetzung im Anschluss an die Polymerisation kann in Gegenwart eines Lösemittels, beispielsweise Aceton oder

21

Tetrahydrofuran, durchgeführt werden. Allerdings ist es bevorzugt, dass das Copolymer CP' direkt mit dem Derivatisierungsmittel, z.B. einem der obergenannten Formel (I) entsprechenden Alkohol, umgesetzt wird. Die Menge einzusetzender Reaktanten hängt
5 von dem zu erzielenden Derivatisierungsgrad ab.

Sofern es sich bei der Derivatisierung um eine Veresterungsreaktion handelt, wird diese in üblicher Art und Weise ausgeführt,
10 nämlich in der Regel bei erhöhter Temperatur, z.B. 50 bis 200°C und vorzugsweise bei 80 bis 150°C gegebenenfalls in Gegenwart eines üblichen Katalysators, z.B. p-Toluolsulfonsäure. Übliche Reaktionszeiten liegen im Bereich von 0,5 bis 20 und insbesondere
15 1 bis 10 Stunden. Bevorzugt ist die Umsetzung von im Polymer vorhandenen Anhydridgruppen. Dies kann gegebenenfalls ohne Lösemittel oder in einem Lösemittel ausgeführt werden. Sofern ein Lösungsmittel verwendet wird, sind insbesondere diejenigen organische
20 fluide geeignet, die sich gegenüber Anhydridgruppen inert verhalten und die nicht nur das Ausgangsmaterial, sondern auch das Reaktionsprodukt, nämlich das zumindest zum Teil veresterte Copolymer lösen oder quellen. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Ketone, wie Aceton oder Methyl-
25 ethylketon sind in diesem Zusammenhang zu nennen. Nach der Veresterung wird das Lösemittel, sofern vorhanden, aus dem Reaktionsgemisch entfernt, beispielweise durch Destillation.

Zur Salzbildung können die Polymerisate vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig, mit Basen neutralisiert werden,
30 um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder Wasserdispersierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen können zum Beispiel
35 Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide, sowie Ammoniak, organische Basen wie Alkylamine, Dialkylamine, Trialkylamine, Aminoalkohole, speziell Isopropylamin, Ethylamin, Diisopropylamin, Diethylamin, Triisopropylamin, Triethylamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,
40 Triisopropanolamin, Tri(2-hydroxy-1-propyl)amin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

45

Die erfindungsgemäßen Copolymere auf N-Vinylamid-Basis weisen bei der Behandlung von Pflanzen adjuvante, insbesondere wirkungsför-

22

dernde Eigenschaften auf. So ermöglicht der Zusatz derartiger Copolymere eine beschleunigte Aufnahme von Wirkstoffen durch eine mit dem Wirkstoff zu behandelnde Pflanze. Aus der adjuvanten Wirkung leiten sich insbesondere folgende Aspekte bei der Behandlung von Pflanzen mit einem oder mehreren Wirkstoffen ab:

- vergleichsweise höhere Wirksamkeit des Wirkstoffs bei gegebener Aufwandmenge;
- vergleichsweise geringere Aufwandmenge bei gegebener Wirkung;
- 10 - vergleichsweise stärkere Aufnahme des Wirkstoffs durch die Pflanze, insbesondere über das Blatt, und damit Vorteile im Nachlaufverfahren, insbesondere bei der Sprühbehandlung von Pflanzen.

- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der Copolymere als Adjuvans bei der Behandlung von Pflanzen.

- Die erfindungsgemäße Verwendung ist insbesondere auf den Pflanzenanbau, die Landwirtschaft und den Gartenbau gerichtet. Insbesondere dient sie zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwachstums.

- Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch obigen Verwendungszwecken entsprechende Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, wobei man eine geeignete Menge an erfindungsgemäßigem Copolymer appliziert.

- Besondere Vorteile werden insbesondere im Anbau von *Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris spec. altissima*, *Beta vulgaris spec. rapa*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica napus var. napobrassica*, *Brassica rapa var. silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canephora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus spec.*, *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa spec.*, *Nicotiana tabacum* (*N. rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus spec.*, *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes sylvestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (*s. vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticum*

23

durum, *Vicia faba*, *Vitis vinifera*, *Zea mays* erzielt.

5 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Copolymere auch in Kulturen, die gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwendet werden. Derartige Kulturen können beispielsweise durch Züchtung und auch gentechnische Methoden erhalten werden.

10 Der Verwendung im agrotechnischen Bereich und speziell im Pflanzenschutzbereich entsprechend, können die Copolymere als stand-alone-Produkte genutzt und zusammen mit wenigstens einem wirkstoffhaltigen Mittel co-appliziert, kurz vor der Anwendung mit wenigstens einem wirkstoffhaltigen Mittel vermennt und als entsprechendes Gemisch appliziert, oder als Coformulant in der Formulierung als Ready-Mix eingearbeitet werden.

15 Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung auch Mittel, umfassend

20 (a) wenigstens einen Wirkstoff zur Pflanzenbehandlung; und

(b) wenigstens eines der vorstehend beschriebenen Copolymere auf N-Vinylamid-Basis.

25 Anteile der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels von mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 1 Gew.-% und insbesondere von mehr als 5 Gew.-% sind von Vorteil. Andererseits sind Anteile der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels von weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 25 Gew.-% und
30 insbesondere von weniger als 10 Gew.-% in der Regel zweckmäßig.

Der Wirkstoff (Komponente (a)) kann ausgewählt sein unter Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, sowie Wirkstoffen, die das Pflanzenwachstum regulieren.

35 Herbizide Pflanzenschutzmittel können einen oder mehrere beispielsweise der folgenden herbiziden Pflanzenschutz-Wirkstoffe enthalten:

40 1,3,4-Thiadiazole wie Buthidazole und Cyprazole, Amide wie Allidochlor, Benzoylpropethyl, Bromobutide, Chlorthiamid, Dimepiperate, Dimethenamid, Diphenamid, Etobenzanid, Flampropmethyl, Fosamin, Isoxaben, Monalide, Naptalame, Pronamid, Propanil, Aminophosphorsäuren wie Bilanafos, Buminafos,
45 Glufosinateammonium, Glyphosate, Sulfosate, Aminotriazole wie Amitrol, Anilide wie Anilofos, Mefenacet, Aryloxyalkansäuren wie 2,4-D, 2,4-DB, Clomeprop, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Fenoprop,

24

- Fluroxypyr, MCPA, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Napropamide, Na-proanilide, Triclopyr, Benzoessäuren wie Chloramben, Dicamba, Benzothiadiazinone wie Bentazon, Bleacher wie Clomazone, Diflufenican, Fluorochloridone, Flupoxam, Fluridone, Pyrazolate, 5 Sulcotrione, Carbamate wie Carbetamid, Chlorbufam, Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham, Vernolate, Chinolincarbonsäuren wie Quinclorac, Quinmerac, Dichlorpropionsäuren wie Dalapon, Dihydrobenzofurane wie Ethofumesate, Dihydrofuran-3-one wie Flurtamone, Dinitroaniline wie Benefin, Butralin, Dinitramin, 10 Ethalfluralin, Fluchloralin, Isopropalin, Nitralin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamine, Profluralin, Trifluralin, Dinitrophenole wie Bromofenoxim, Dinoseb, Dinoseb-acetat, Dinoterb, DNOC, Minoterb-Acetat, Diphenylether wie Acifluorfen-sodium, Aclonifen, Bifenox, Chlornitrofen, 15 Difenoxuron, ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen-ethyl, Fomesafen, Furyloxyfen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen, Dipyridyle wie Cyperquat, Difenzoquat-metilsulfat, Diquat, Paraquat-dichlorid, Imidazole wie Isocarbamid, Imidazolinone wie Imazamethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazametha- 20 benz-methyl, Imazethapyr, Oxadiazole wie Methazole, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxirane wie Tridiphane, Phenole wie Bromoxynil, Ioxynil, Phenoxyphenoxypropionsäureester wie Clodinafop, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-p-ethyl, Fenthiapropethyl, Fluazifop-butyl, 25 Fluazifop-p-butyl, Haloxyfop-ethoxyethyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-p-methyl, Isoxapyrifop, Propaquizafop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-p-ethyl, Quizalofop-tefuryl, Phenyllessigsäuren wie Chlorfenac, Phenylpropionsäuren wie Chlorophenprop-methyl, ppi-Wirkstoffe wie Benzofenap, 30 Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Flumipropyn, Flupropacil, Pyrazoxyfen, Sulfentrazone, Thidiazimin, Pyrazole wie Nipyraclofen, Pyridazine wie Chloridazon, Maleic hydrazide, Norflurazon, Pyridate, Pyridincarbonsäuren wie Clopyralid, Dithiopyr, Picloram, Thiazopyr, Pyrimidylether wie 35 Pyrithiobacsäure, Pyrithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127, Sulfonamide wie Flumetsulam, Metosulam, Triazolcarboxamide wie Triazofenamid, Uracile wie Bromacil, Lenacil, Terbacil, ferner Benazolin, Benfuresate, Bensulide, Benzofluor, Butamifos, Cafenstrole, Chlorthal-dimethyl, Cinmethylin, Dichlobenil, 40 Endothall, Fluorbentranil, Mefluidide, Perfluidone, Piperophos.

- Bevorzugte herbizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe sind solche vom Sulfonylharnstoff-Typ wie Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, 45 Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-methyl, Flazasulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Prosulfuron,

25

Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflurosulfuron-methyl, Tritosulfuron.

- 5 Weiterhin bevorzugte herbizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe sind solche vom Cyclohexenon-Typ wie Alloxydim, Clethodim, Cloproxydim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim.

Ganz besonders bevorzugte herbizide Wirkstoffe vom

- 10 Cyclohexenon-Typ sind: Tepraloxydim (vgl. AGROW, Nr. 243, 3.11.95, Seite 21, Caloxydim) und 2-(1-[2-{4-Chlorphenoxy}propyloxyimino]butyl)-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on und vom Sulfonylharnstoff-Typ:
N-(((4-methoxy-6-[trifluormethyl]-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbo-
15 nyl)-2-(trifluormethyl)-benzolsulfonamid.

Die fungiziden Mittel enthalten einen oder mehrere beispielsweise der folgenden fungiziden Wirkstoffe: Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyl-dithiocarbamat,

- 20 Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-di-amin-bis-dithiocarbamat, Tetramethyl-thiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von
25 Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarba-moyl)disulfid;

Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
30 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;

- 35 heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthal-imidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin,
40 1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
45 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,

26

- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodan-methylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
- 5 Pyridin-2-thiol-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
- 10 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexyl-amid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-amid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid,
- 15 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diyl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid), 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecylmorpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
- 20 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1
- 25 ,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
- 30 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,
- 35 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- 40 Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid,
- 45 Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid,

27

Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin,
N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

- 5 Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,

Zimtsäureamide wie

- 10 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,

sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
Hexa-chlorbenzol,

- 15 DL-Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-
ester,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-amino-butyrolacton,
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanin-methylester,
20 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-
2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin,
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure-
imid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
25 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydryl-alkohol,
N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-tri-fluor-
methyl-3-chlor-2-aminopyridin,
1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

30

Brauchbare Wachstumsregulatoren sind z.B. die Gruppe der
Gibberelline. Dazu gehören z.B. die Gibberelline GA₁, GA₃, GA₄,
GA₅ und GA₇ etc. und die entsprechenden
exo-16,17-Dihydrogibberelline sowie die Derivate davon, z.B. die
35 Ester mit C₁-C₄-Carbonsäuren. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das
exo-16,17-Dihydro-GA₅-13-acetat.

- Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht
die Wirkstoffkomponente (a) im wesentlichen aus einem oder mehre-
40 ren der folgenden bevorzugten Wirkstoffe: Bentazon, Difenzoquat,
Pendimethalin, Quinclorac, Cycloxydim, Quinmerac, Sethoxydim, Ci-
nidon-ethyl, Mecoprop, Mecoprop-P, Dichlorprop, Chloridazon, Di-
camba, Metobromuron, Profoxydim, Tritosulfuron, Diflufenzopyr,
s-Dimethenamid, Cyanazine, Picolinafen, Cyclosulfamuron, Imazame-
45 thabenz-methyl, Imazaquin, Acifluorfen, Nicosulfuron, Sulfur, Di-
thianon, Tridemorph, Metiram, Nitrothal-Isopropyl, Thiophhanate-
Methyl, Metholachlor, Triforine, Carbendazim, Vinclozolin, Do-

28

dine, Fenpropimorph, Epoxiconazol, Kresoxim-methyl, Pyraclostrobin, Dimoxystrobin, Cyazofamid, Fenoxanil, Dimethomorph, Metconazole, Dimethoate, Chlorfenvinphos, Phorate, Fenbutatin oxide, Chlorfenapyr, Simazine, Bensulfuron, Flufenoxuron, Teflubenzuron, 5 Alphacypermethrin, Cypermethrin, Hydramethylnon, Terbufos, Teme-phos, Halofenozide, Flocoumafen, Triazamate, Flucythrinate, Hexythiazox, Dazomet, Chlorocholinchlorid, Mepiquatchlorid, Prohexadion-Ca, bzw. aus einem oder mehreren der folgenden ganz bevorzugten Wirkstoffe: Epoxiconazol und Pyraclostrobin Metazachlor, 10 Paraquat, Glyphosat, Imazethapyr, Tepraloxydim, Imazapic, Imazamox, Acetochlor, Atrazine, Tebufenpyrad, Trifluralin, Pyridaben.

Besonders vorteilhaft macht sich der adjuvante Effekt der erfindungsgemäßen Copolymer bei Wirkstoffen aus der Klasse der Strobi- 15 lurine, z.B. bei Pyraclostrobin, und Wirkstoffen aus der Klasse der Triazole, z.B. bei Metconazol, Tebuconazol, Triadimenol, Triadimefon, Cyproconazol, Uniconazole, Paclobutrazol, Ipconazol und insbesondere Epoxiconazol, bemerkbar.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Mittel mit hohen Wirkstoffanteilen (Konzentrate). So macht der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-% und insbesondere mehr als 20 Gew.-% aus. Andererseits liegt der Anteil der Komponente (a) 25 am Gesamtgewicht des Mittels zweckmäßigerweise in der Regel bei weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise bei weniger als 70 Gew.-% und insbesondere bei weniger als 60 Gew.-%.

30 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können im übrigen übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe für die Herstellung von Formulierungen im agrotechnischen Bereich und insbesondere auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes enthalten. Dazu gehören beispielsweise Tenside, Dispergierhilfsmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, organische Lösungsmittel, Cosolventien, Entschäumer, Carbonsäuren, 35 Konservierungsmittel, Stabilisierungsmittel, etc.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Mittel als oberflächenaktive Komponente (c) wenig- 40 stens ein (weiteres) Tensid. Der Begriff "Tensid" bezeichnet hier grenzflächenaktive bzw. oberflächenaktive Mittel.

Die Komponente (c) wird insbesondere als Dispergator bzw. Emulgator, vor allem zum Dispergieren eines Feststoffanteils in Suspensionskonzentraten, zugesetzt. Ferner können Teile der Komponente 45 (c) als Netzmittel dienen.

29

Prinzipiell brauchbar sind anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside, wobei Polymer-Tenside sowie Tenside mit Heteroatomen in der hydrophoben Gruppe eingeschlossen sind.

5 Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z.B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z.B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate, insbesondere Alkylsulfate und Alkylethersulfate; Sulfonate, weitere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Lignin- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Harnstoff, Mono- oder Dialkyl-bernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhafterweise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.

25

Zu den kationischen Tensiden gehören beispielsweise quaternierte Ammoniumverbindungen, insbesondere Alkyltrimethylammonium- und Dialkyldimethylammonium-Halogenide und -Alkylsulfate sowie Pyridin- und Imidazolin-Derivate, insbesondere Alkylpyridinium-Halogenide.

30

Zu den nichtionischen Tensiden gehören beispielsweise weitere Alkoxyate und vor allem Ethoxyate, insbesondere

35

- Fettalkohol-polyoxyethylen-ester, beispielsweise Laurylalkohol-polyoxyethylenetheracetat,
- Alkyl-Polyoxyethylen- und -polyoxypropylen-ether, z.B. von linearen Fettalkoholen,
- 40 Alkylarylalkohol-Polyoxyethylenether, z.B. Octylphenol-Polyoxyethylenether,
- alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxyate, Rizinusölethoxyate, Talgfettethoxyate,
- 45 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,

30

- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, insbesondere vom linearen Typ
 $R_5O-(R_3O)_r(R_4O)_sR_{20}$ mit R_3 und R_4 unabhängig voneinander = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 und $R_{20} = H$ oder C_1-C_{12} -Alkyl, $R_5 = C_3-C_{30}$ -Alkyl oder C_6-C_{30} -Alkenyl, r und s unabhängig voneinander 0 bis 50, wobei nicht beide für 0 stehen können, wie Oleylalkohol-polyoxyethylenether,
 - Alkylphenolalkoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether,
 - Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanolamidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate,
 - Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide,
 - Alkylmethylsulfoxide,
 - Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.
- 20 Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminooxide, z.B. Tetradecyldimethylaminoxid.
- 25 Zu den polymeren Tensiden gehören beispielsweise Di-, Tri- und Multiblockpolymere vom Typ $(AB)_x$, ABA und BAB, z.B. gegebenenfalls Endgruppen-verschlossene Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere, z.B. Ethylendiamin-EO/PO-Blockcopolymere, Polystyrol-Block-Polyethylenoxid, und AB-Kammpolymere, z.B. Polymethacrylat-comb-
- 30 Polyethylenoxid.

Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden sollen, sind Perfluortenside, Silikontenside, z.B. Polyether-modifizierte Siloxane, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, z.B. N-Lauroylglutamat und oberflächenaktive Homo- und Copolymere, z.B. Polyacrylsäuren in Form ihrer Salze, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxid, Polyethylenoxid, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere und Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere.

40

Sofern nicht spezifiziert, handelt es sich bei den Alkylketten der oben aufgeführten Tenside um lineare oder verzweigte Reste mit üblicherweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.

- 45 Vorzugsweise ist das weitere Tensid im Rahmen der Komponente (c) ausgewählt unter nichtionischen Tensiden. Hiervon sind insbeson-

31

dere diejenigen bevorzugt, die HLB-Werte im Bereich von 2 bis 16, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 16, und insbesondere im Bereich von 8 bis 16 besitzen.

5 Der Anteil der Komponente (c) am Gesamtgewicht des Mittels beträgt - sofern vorhanden - in der Regel weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Mittel als Komponente (d) mindestens einen weiteren Hilfsstoff.

15 Die Komponente (d) kann vielerlei Zwecke erfüllen. Die Wahl geeigneter Hilfsstoffe erfolgt den Anforderungen entsprechend in üblicher Weise durch den Fachmann.

Beispielsweise sind weitere Hilfsstoffe ausgewählt unter

20

(d1) Lösungs- oder Verdünnungsmitteln;

(d2) Emulgatoren, Retentionsmitteln, pH-Puffern, Anti-Schaumstoffen.

25

Neben Wasser können die Mittel weitere Lösungsmittel löslicher Bestandteile bzw. Verdünnungsmittel unlöslicher Bestandteile des Mittels umfassen.

30

Prinzipiell brauchbar sind beispielsweise Mineralöle, synthetische Öle sowie pflanzliche und tierische Öle, sowie niedermolekulare hydrophile Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Ketone und ähnliches.

35

Einerseits sind daher aprotische bzw. apolare Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, wie Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, z.B. Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlen-
40 wasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe oder Gemische davon, gegebenenfalls hydrierte oder teilhydrierte Aromaten oder Alkylaromaten aus der Benzol- oder Naphthalin-Reihe, z.B. aromatische oder cycloaliphatische C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbindungen, aliphatische oder aromatische Carbonsäure- oder Dicarbonsäure-

45

ester, Fette oder Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, wie Mono-, Di- und Triglyceride, in Reinform oder als Gemisch beispielsweise in Form öligler Naturstoffextrakte, z.B. Olivenöl, So-

32

jaöl, Sonnenblumenöl, Castoröl, Sesamöl, Maisöl, Erdnussöl, Rapsöl, Leinsamenöl, Mandelöl, Rhizinusöl, Safloröl, sowie deren Raffinate, z.B. hydrierte oder teilhydrierte Produkte davon und/oder deren Ester, insbesondere Methyl- und Ethylester.

5

Beispiele für C₈- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe sind n- und iso-Octan, -Decan, -Hexadecan, -Octadecan, -Eicosan, und vorzugsweise Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraffinöl (das in technischer Qualität bis zu etwa 5% Aromaten enthalten kann) und ein C₁₈-C₂₄-Gemisch, das unter der Bezeichnung Spraytex-Öl im Handel von der Fa. Texaco erhältlich ist.

10

Zu den aromatischen oder cycloaliphatischen C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbindungen gehören insbesondere aromatische oder cycloaliphatische Lösungsmittel aus der Alkyl-Aromatenreihe. Diese Verbindungen können unhydriert, teilhydriert oder vollständig hydriert sein. Zu derartigen Lösungsmitteln gehören insbesondere Mono-, Di- oder Trialkylbenzole, Mono-, Di-, Trialkyl-substituierte Tetraline und/oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyl-substituierte Naphthaline (Alkyl steht vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl). Beispiele derartiger Lösungsmittel sind Toluol, o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, tert.-Butylbenzol und Gemische, wie die unter der Bezeichnung Shellsol und Solvesso vertriebenen Produkte der Fa. Exxon, z.B. Solvesso 100, 150 und 200.

20

25

Beispiele für geeignete Monocarbonsäureester sind Ölsäureester, insbesondere Methyloleat und Ethyloleat, Laurinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexyllaurat, Octyllaurat und Isopropyllaurat, Isopropylmyristat, Palmitinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexylpalmitat und Isopropylpalmitat, Stearinsäureester, insbesondere Stearinsäure-n-butylester und 2-Ethylhexansäure-2-ethylhexylester.

30

Beispiele für geeignete Dicarbonsäureester sind Adipinsäureester, insbesondere Dimethyladipat, Di-n-butyladipat, Di-n-octyladipat, Di-iso-octyladipat, auch als Bis-(2-ethylhexyl)adipat bezeichnet, Di-n-nonyladipat, Di-iso-nonyladipat und Ditridecyladipat; Bernsteinsäureester, insbesondere Di-n-octylsuccinat und Di-iso-octylsuccinat, und Di-(iso-nonyl)cyclohexan-1,2-dicarboxylat.

40

Der Anteil der zuvor beschriebenen aprotischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels beträgt in der Regel weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 30 Gew.-%.

45

33

Einige dieser aprotischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel können ebenfalls adjuvante, d.h. insbesondere wirkungsfördernde Eigenschaften, haben. Dies gilt insbesondere für besagte Mono- und Dicarbonsäureester. Unter diesem Aspekt können derartige Adjuvan-

5 tien auch als Teil einer weiteren Formulierung (stand alone-Produkt) mit den erfindungsgemäßen Copolymeren bzw. diese enthaltenden Mitteln zu einem zweckmäßigen Zeitpunkt, in der Regel kurz vor der Applikation, vermischt werden.

- 10 Andererseits sind protische bzw. polare Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, z.B. C₂-C₈-Monoalkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol, C₃-C₈-Ketone wie Diethylketon, t-Butylmethylketon und Cyclohexanon, sowie aprotische Amine, wie N-Methyl- und
- 15 N-Octylpyrrolidon.

Der Anteil der zuvor beschriebenen protischen bzw. polaren Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels beträgt in der Regel weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise weniger

20 als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 30 Gew.-%.

Auch Antiabsetzmittel können insbesondere für Suspensionskonzentrate verwendet werden. Diese dienen vor allem zur rheologischen

25 Stabilisierung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang mineralische Produkte, z.B. Bentonite, Talcite und Hektorite, zu nennen.

Weitere gegebenenfalls brauchbare Zusätze sind z.B. unter Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden, nichtphytotoxischen Ölen und Ölkonzentraten, Antidriftreagenzien, Antischaummitteln, insbesondere solchen vom Silicon-Typ, beispielsweise das von der Firma Wacker vertriebene Silicon SL, und ähnlichem zu finden.

30

Die Formulierungen können als emulgierbares Konzentrat (EC), Suspensions-Emulsion (SE), Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W), Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O), wässriges Suspensionskonzentrat, Öl-Suspensionskonzentrat (SC), Mikroemulsion (ME), etc. vorliegen.

35

Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Dazu werden zumindest Teile der Komponenten zusammengegeben. Hierbei ist zu beachten, daß Produkte, insbesondere handelsübliche Produkte, verwendet werden können, deren Bestandteile zu unterschiedlichen Komponenten beitragen können. Beispielsweise kann

40

45 ein bestimmtes Tensid in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst sein, so daß dieses Produkt zu verschiedenen Komponenten beitra-

34

gen kann. Ferner können unter Umständen auch geringe Anteile an weniger erwünschten Substanzen mit handelsüblichen Produkten eingebracht werden. Als Gemisch sind die zusammengegebenen Produkte dann in der Regel intensiv miteinander zu einem homogenen Gemisch zu vermengen und erforderlichenfalls - z.B. im Falle von Suspensionen, zu vermahlen.

Das Vermengen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Homogenisieren mit geeigneten Vorrichtungen wie KPG- oder Magnetrührern.

Auch das Vermahlen ist ein an sich bekannter Vorgang. Als Mahlkörper kann man Glasmahlkörper oder andere mineralische oder metallische Mahlkörper, in der Regel in einer Größe von 0,1-30 mm und insbesondere von 0,6-2 mm verwenden. Man zerkleinert das Gemisch in der Regel solange, bis die gewünschte Partikelgröße erreicht ist.

Allgemein kann die Vermahlung in Kreisfahrweise, d.h. laufendes Umpumpen beispielsweise eines SCs im Kreis, oder mittels Passagenfahrweise, d.h. komplettes und wiederholtes Durchpumpen beziehungsweise Durchfahren eines Ansatzes, durchgeführt werden.

Die Vermahlung kann mit herkömmlichen Kugel-, Perl- oder Rührwerksmühlen erfolgen, z.B. in einer Dynamühle (Fa. Bachofen), mit Ansatzgrößen von beispielsweise 0,5 bis zu 1 Liter in sogenannter Passagenfahrweise. Nach mehreren - insbesondere 4 bis 6 - Passagen (Durchpumpen der Aufschlämmung durch die Mühle mit Hilfe einer Schlauchpumpe) werden dabei nach mikroskopischer Auswertung mittlere Partikelgrößen von 0,5 bis 10 µm erreicht.

Die Mittel werden vor Gebrauch in der Regel durch Verdünnen in üblicher Weise in eine zur Anwendung brauchbare Form überführt. Bevorzugt ist das Verdünnen mit Wasser oder auch aprotischen Lösungsmitteln, beispielsweise im Tankmixverfahren. Die Verwendung in Form einer Spritzbrühen-Zubereitung ist bevorzugt. Appliziert werden kann im Vorauf- oder Nachaufverfahren. Besondere Vorteile ergeben sich im Nachaufverfahren.

Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst auch den Einsatz der erfindungsgemäßen Copolymere auf N-Vinylamid-Basis als "stand-alone"-Produkt. Dazu werden die Copolymere auf N-Vinylamid-Basis in geeigneter Weise hergerichtet, um kurz vor der Anwendung dem zu applizierenden Mittel zugesetzt zu werden.

35

Vor allem bei der Sprühbehandlung ergeben sich besondere Vorteile. Für eine übliche Tankmix-Spritzbrühe werden die erfindungsgemäßen, bereits wenigstens ein Copolymer auf N-Vinylamid-Basis enthaltenden Mittel - oder weitere Pflanzenbehandlungsmittel unter Zusatz wenigstens eines Copolymers auf N-Vinylamid-Basis als "stand-alone"-Produkt - so mit Wasser verdünnt, dass pro ha etwa 0,01 bis 10, vorzugsweise etwa 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 1 kg wenigstens eines erfindungsgemäßen Copolymers appliziert werden.

10

Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung umfasst der Begriffe Alkyl geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-
15 Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, Stearyl, n-Eicosyl, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen für kurzkettige Reste und 5 bis 30, insbesondere 12 bis
20 24 und besonders bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen für langkettige Reste. Zu den verzweigten langkettigen Resten gehören vor allem 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl wie 2-Propylheptyl, iso-Undecyl, iso-Dodecyl, und iso-Tridecyl wie 2,4,6,8-Tetramethyl-1-nonyl, 3,4,6,8-Tetramethyl-1-nonyl und 5-Ethyl-4,7-dime-
25 thyl-1-nonyl.

Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung sind Mengenangaben im Allgemeinen auf das Gesamtgewicht eines Mittels zu beziehen, sofern nicht anderes angegeben ist. Der Ausdruck "im Wesentlichen"
30 bezeichnet erfindungsgemäß in der Regel ein prozentuales Verhältnis von wenigstens 80 %, vorzugsweise von wenigstens 90 % und insbesondere von wenigstens 95 %.

35 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Herstellungsbeispiele

40 Referenzbeispiele 1 und 2:
Herstellung der Copolymere (a) und (b)

Referenzbeispiel 1:

45 Vinylpyrrolidon/Lutensol AT25MA-Copolymer 95/5

36

Eine Lösung von 342 g N-Vinylpyrrolidon, 18 g Lutensol-AT-25-Methacrylat (C₁₆/C₁₈-Fettalkoholethoxylat mit 25 EO-Einheiten) in 750 g Isopropanol wird unter inerter Atmosphäre auf 75 °C erwärmt. Eine Lösung von 0,9 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (WAKO V59) in 50 g Isopropanol wird dem Reaktionsgemisch in 4 Stunden zugesetzt. Dann wird das Gemisch auf 85 °C erwärmt, und 0,9 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (WAKO V59) in 40 g Isopropanol werden auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Isopropanol abdestilliert und währenddessen werden 840 g Wasser zugegeben. Man erhält eine trübe Lösung eines Copolymers, welches 95 Gew.-% Monomereinheiten (i) und 5 Gew.-% Monomereinheiten (ii) enthält.

15 Referenzbeispiel 2

Vinylpyrrolidon/Lutensol AT25MA-Copolymer 85/15

20 Eine Lösung von 306 g Vinylpyrrolidon, 54 g Lutensol-AT-25-Methacrylat (C₁₆/C₁₈-Fettalkoholethoxylat mit 25 EO-Einheiten) in 750 g Isopropanol wird unter inerter Atmosphäre auf 75 °C erwärmt. Eine Lösung von 0,9 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (WAKO V59) in 50 g Isopropanol wird dem Reaktionsgemisch in 4 Stunden zugesetzt. Dann wird das Gemisch auf 85 °C erwärmt, und 0,9 g 25 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (WAKO V59) in 40 g Isopropanol werden auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Isopropanol abdestilliert, und währenddessen werden 840 g Wasser zugegeben. Man erhält eine trübe Lösung eines Copolymers, welches 30 85 Gew.-% Monomereinheiten (i) und 15 Gew.-% Monomereinheiten (ii) enthält.

Beispiel 1: Biologische Wirksamkeit

35

Verbesserung der fungiziden Aktivität

Die beiden sich zuerst entwickelnden Blätter von Weizensamen der Sorte "Kanzler", die im Topf aufgezogen wurden, wurden mit Sporen von *Puccinia recondita* bestäubt. Um den Erfolg der artifiziellen Inokkulation zu gewährleisten, wurden die Pflanzen 24 Stunden in einer Feuchtkammer ohne Licht bei einer relativen Feuchtigkeit von 95 bis 99 % und 20 bis 22 °C gehalten. Am nächsten Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Suspension besprüht, welche die 45 unten angegebene Konzentration Fungizid im Gemisch mit Wasser und 125 ppm des Testadditivs enthielt. Man ließ die Pflanzen an der Luft trocknen. Die Versuchspflanzen wurden anschließend 8 Tage im

37

Gewächshaus bei 22 bis 26 °C und einer relativen Feuchtigkeit zwischen 40 und 80 % kultiviert. Das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern wurde visuell beurteilt und als prozentuales Verhältnis der erkrankten Blattfläche bezogen auf die nicht erkrankte Blattfläche ausgedrückt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die Fungizide Pyraclostrobin und Epoxiconazol angegeben:

Tabelle

10	Konzentration des Fungizids (ppm a.c.)	% erkrankte Blattfläche		
		Testadditiv		
	Pyraclostrobin ¹⁾	-	Copolmer aus Beispiel 1	Copolymer aus Beispiel 2
15	2	13	5	7
	1	32	25	17
	Epoxiconazol ²⁾	-	Copolymer aus Beispiel 1	Copolymer aus Beispiel 2
	0,25	47	22	25
20	0,125	53	53	47

1) 65 % erkrankte Blattfläche bei unbehandelten Pflanzen

2) 83 % erkrankte Blattfläche bei unbehandelten Pflanzen

25 Es ist klar ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Copolymere im Sinne eines Adjuvans die fungizide Wirkung von Pyraclostrobin bzw. Epoxiconazol signifikant verstärken.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Copolymer, enthaltend Monomereinheiten

5

(i) wenigstens eines N-Vinylamids,

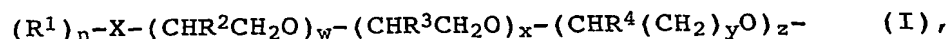
(ii) wenigstens eines Esters einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, und gegebenenfalls

10

(iii) wenigstens eines weiteren copolymerisierbaren Comonomers,

dadurch gekennzeichnet, dass der Carbonsäureester Alkoxy-
reste der allgemeinen Formel (I)

15



aufweist, worin

20

 R^1 für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen steht; R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl stehen;

25

 w, x, z unabhängig voneinander einem Wert von 0 bis 100 entsprechen, wobei die Summe aus w, x und z größer als 0 ist;

30

 y einem Wert von 1 bis 20 entspricht; X für N oder O steht,

35

wobei $n = 1$ und R^1 nicht Wasserstoff ist, wenn $X = O$ ist; oder $n = 2$ ist, wenn $X = N$ ist.

2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Vinylamid ausgewählt ist unter N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

40

3. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte Carbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

45

39

4. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäureester Ethoxylatreste der allgemeinen Formel (Ia)



5

aufweisen, worin

R^1 für verzweigtes oder lineares, gesättigtes oder ungesättigtes C_{5-15} -Alkyl steht; und

10

z einem Wert von 1 bis 100 entspricht.

5. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere copolymerisierbare Comonomer ausgewählt ist unter (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylaten und Alkylvinylethern.

15

6. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend

20

(i) 99 bis 60 Gew.-% Monomereinheiten (i);

(ii) 1 bis 30 Gew.-% Monomereinheiten (ii); und

(iii) 0 bis 10 Gew.-% Monomereinheiten (iii).

25

7. Mittel, umfassend

(a) wenigstens einen Wirkstoff zur Pflanzenbehandlung; und

30

(b) wenigstens ein Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Adjuvans bei der Behandlung von Pflanzen.

35

9. Verwendung nach Anspruch 8, zur Verbesserung der Wirksamkeit eines Pflanzenschutzwirkstoffs.

10. Verwendung nach Anspruch 8, im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft oder im Gartenbau.

40

11. Verwendung nach Anspruch 8, zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwachstums.

- 45 12. Verwendung nach Anspruch 8, im Nachauflaufverfahren.

40

13. Verwendung nach Anspruch 8, bei der Sprühbehandlung von Pflanzen.

14. Verwendung nach Anspruch 8, als Tankzusatz.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F226/00 C08F220/28 C08F220/34 A01N25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A01N C05G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/44519 A (MORSCHHAEUSER ROMAN ; CLARIANT GMBH (DE); DAHLMANN UWE (DE); FEUSTEL M) 6 June 2002 (2002-06-06) claims 2-8; examples 1-9,11 page 5, line 21 - line 32 page 6, line 4 -page 8, line 27 ---	1-6
X	WO 02/44230 A (LOEFFLER MATTHIAS ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); BOTT) 6 June 2002 (2002-06-06) claims 1-14; examples 3,6,8 page 5, line 7 - line 10 page 12, line 12 -page 15, line 4 page 18, line 28 -page 19, line 3 --- -/--	1-5,7-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2004

Date of mailing of the international search report

11/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13513

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/055304 A (MEYER GERD ROLAND ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); ZERR) 10 July 2003 (2003-07-10) claims 1,3,4,6-24 -----	1-5,7-14
P, X	WO 03/055305 A (MEYER GERD ROLAND ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); ZERR) 10 July 2003 (2003-07-10) claims 1,3,4,6-23 -----	1-5,7-14
P, X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 10 September 2003 (2003-09-10) SHIMIZU, YOSHIO ET AL: "Polymers having good surfactant properties, their detergent compositions and antisoiling compositions, and articles prepared therefrom" retrieved from STN Database accession no. 2003:710839 XP002275680 abstract & JP 2003 252934 A2 (LION CORP., JAPAN) 10 September 2003 (2003-09-10) -----	1-3,5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13513

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0244519	A	06-06-2002	DE 10059816 C1	18-04-2002
			WO 0244519 A1	06-06-2002
			EP 1339947 A1	03-09-2003
			NO 20032410 A	17-07-2003
			US 2004030206 A1	12-02-2004
WO 0244230	A	06-06-2002	DE 10059818 A1	13-06-2002
			DE 10059819 A1	13-06-2002
			DE 10059822 A1	13-06-2002
			DE 10059821 A1	13-06-2002
			DE 10059824 A1	13-06-2002
			DE 10059823 A1	13-06-2002
			DE 10059827 A1	20-06-2002
			DE 10059826 A1	13-06-2002
			DE 10059825 A1	13-06-2002
			DE 10059833 A1	13-06-2002
			DE 10059831 A1	13-06-2002
			DE 10059832 A1	13-06-2002
			DE 10059830 A1	13-06-2002
			DE 10059829 A1	13-06-2002
			DE 10059828 A1	13-06-2002
			DE 10127876 A1	12-12-2002
			BR 0115764 A	16-09-2003
			BR 0115836 A	16-09-2003
			WO 0244230 A2	06-06-2002
			WO 0243688 A2	06-06-2002
			EP 1339382 A2	03-09-2003
			EP 1354001 A2	22-10-2003
			JP 2002201110 A	16-07-2002
			JP 2002327102 A	15-11-2002
			BR 0115816 A	16-09-2003
			WO 0244271 A2	06-06-2002
			EP 1339792 A2	03-09-2003
			JP 2002241216 A	28-08-2002
			BR 0115804 A	16-09-2003
			WO 0243686 A2	06-06-2002
			EP 1357893 A2	05-11-2003
			JP 2002205915 A	23-07-2002
			BR 0115810 A	16-09-2003
			WO 0244231 A1	06-06-2002
			EP 1339766 A1	03-09-2003
			JP 2002201111 A	16-07-2002
			BR 0115806 A	16-09-2003
			WO 0244267 A2	06-06-2002
			EP 1339789 A2	03-09-2003
			JP 2002205936 A	23-07-2002
			BR 0115844 A	30-12-2003
			WO 0243687 A2	06-06-2002
			JP 2002205931 A	23-07-2002
			BR 0115845 A	07-10-2003
			WO 0243677 A2	06-06-2002
			EP 1345575 A2	24-09-2003
			JP 2002265336 A	18-09-2002
			BR 0115843 A	07-10-2003
			WO 0243689 A2	06-06-2002
			EP 1339383 A2	03-09-2003
WO 03055304	A	10-07-2003	DE 10163888 A1	10-07-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13513

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03055304 A		WO 03055304 A1	10-07-2003
WO 03055305 A	10-07-2003	DE 10163887 A1	10-07-2003
		WO 03055305 A1	10-07-2003
JP 2003252934 A2	10-09-2003	JP 2003252934 A	10-09-2003

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13513

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F226/00 C08F220/28 C08F220/34 A01N25/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F A01N C05G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/44519 A (MORSCHHAEUSER ROMAN ; CLARIANT GMBH (DE); DAHLMANN UWE (DE); FEUSTEL M) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Ansprüche 2-8; Beispiele 1-9,11 Seite 5, Zeile 21 - Zeile 32 Seite 6, Zeile 4 -Seite 8, Zeile 27 ---	1-6
X	WO 02/44230 A (LOEFFLER MATTHIAS ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); BOTT) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Ansprüche 1-14; Beispiele 3,6,8 Seite 5, Zeile 7 - Zeile 10 Seite 12, Zeile 12 -Seite 15, Zeile 4 Seite 18, Zeile 28 -Seite 19, Zeile 3 --- -/-	1-5,7-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03/055304 A (MEYER GERD ROLAND ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); ZERR) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Ansprüche 1,3,4,6-24 ----	1-5,7-14
P,X	WO 03/055305 A (MEYER GERD ROLAND ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); ZERR) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Ansprüche 1,3,4,6-23 ----	1-5,7-14
P,X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 10. September 2003 (2003-09-10) SHIMIZU, YOSHIO ET AL: "Polymers having good surfactant properties, their detergent compositions and antisoiling compositions, and articles prepared therefrom" retrieved from STN Database accession no. 2003:710839 XP002275680 Zusammenfassung & JP 2003 252934 A2 (LION CORP., JAPAN) 10. September 2003 (2003-09-10) -----	1-3,5,6

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13513

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0244519 A	06-06-2002	DE 10059816 C1	18-04-2002
		WO 0244519 A1	06-06-2002
		EP 1339947 A1	03-09-2003
		NO 20032410 A	17-07-2003
		US 2004030206 A1	12-02-2004
WO 0244230 A	06-06-2002	DE 10059818 A1	13-06-2002
		DE 10059819 A1	13-06-2002
		DE 10059822 A1	13-06-2002
		DE 10059821 A1	13-06-2002
		DE 10059824 A1	13-06-2002
		DE 10059823 A1	13-06-2002
		DE 10059827 A1	20-06-2002
		DE 10059826 A1	13-06-2002
		DE 10059825 A1	13-06-2002
		DE 10059833 A1	13-06-2002
		DE 10059831 A1	13-06-2002
		DE 10059832 A1	13-06-2002
		DE 10059830 A1	13-06-2002
		DE 10059829 A1	13-06-2002
		DE 10059828 A1	13-06-2002
		DE 10127876 A1	12-12-2002
		BR 0115764 A	16-09-2003
		BR 0115836 A	16-09-2003
		WO 0244230 A2	06-06-2002
		WO 0243688 A2	06-06-2002
		EP 1339382 A2	03-09-2003
		EP 1354001 A2	22-10-2003
		JP 2002201110 A	16-07-2002
		JP 2002327102 A	15-11-2002
		BR 0115816 A	16-09-2003
		WO 0244271 A2	06-06-2002
		EP 1339792 A2	03-09-2003
		JP 2002241216 A	28-08-2002
		BR 0115804 A	16-09-2003
		WO 0243686 A2	06-06-2002
		EP 1357893 A2	05-11-2003
		JP 2002205915 A	23-07-2002
		BR 0115810 A	16-09-2003
		WO 0244231 A1	06-06-2002
		EP 1339766 A1	03-09-2003
		JP 2002201111 A	16-07-2002
		BR 0115806 A	16-09-2003
		WO 0244267 A2	06-06-2002
		EP 1339789 A2	03-09-2003
		JP 2002205936 A	23-07-2002
		BR 0115844 A	30-12-2003
		WO 0243687 A2	06-06-2002
		JP 2002205931 A	23-07-2002
		BR 0115845 A	07-10-2003
		WO 0243677 A2	06-06-2002
		EP 1345575 A2	24-09-2003
		JP 2002265336 A	18-09-2002
		BR 0115843 A	07-10-2003
		WO 0243689 A2	06-06-2002
		EP 1339383 A2	03-09-2003
WO 03055304 A	10-07-2003	DE 10163888 A1	10-07-2003

INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13513

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03055304	A		WO	03055304 A1	10-07-2003
WO 03055305	A	10-07-2003	DE	10163887 A1	10-07-2003
			WO	03055305 A1	10-07-2003
JP 2003252934	A2	10-09-2003	JP	2003252934 A	10-09-2003